

09/914540

PCT/JP00/06664

24.11.00

EKU 日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6664

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

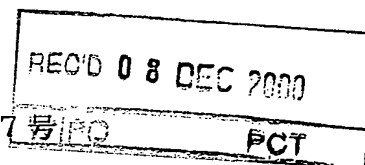
—This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年10月 8日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第287507号



出願人
Applicant(s):

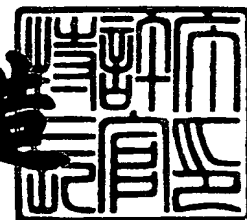
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3088001

【書類名】 特許願

【整理番号】 199DK071

【提出日】 平成11年10月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C06B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区余子浜 1 9 0 3 - 3 - 2 2 4

【氏名】 呉 建州

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 9 4 0

【氏名】 大和 洋

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 6 1 0 - 1

【氏名】 高堀 健

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第125012号

【出願日】 平成11年 4月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス発生剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物及び (b) 塩基性金属硝酸塩を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 2】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、 (b) 塩基性金属硝酸塩及び (c) 添加物を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 3】 (a) 成分が、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビー1H-テトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、5-アミノテトラゾールの銅塩、ビテトラゾール、ビテトラゾールカリウム塩、ビテトラゾールナトリウム塩、ビテトラゾールマグネシウム塩、ビテトラゾールカルシウム塩、ビテトラゾールジアンモニウム塩、ビテトラゾール銅塩及びビテトラゾールメラミン塩から選ばれる1種以上である請求項 1 又は 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4】 (a) 成分が、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上である請求項 1 又は 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 5】 (b) 成分の塩基性金属硝酸塩が、塩基性硝酸銅、塩基性硝酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガン、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる1種以上である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 6】 (c) 成分の添加物が、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、微結晶性セルロース、ポリアクリルア

ミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプン、シリコーン、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリカ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる１種以上である請求項２～５のいずれか１記載のガス発生剤組成物。

【請求項 7】 (c) 成分の金属酸化物が、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル及び酸化ビスマスから選ばれる１種以上であり、金属水酸化物が、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる１種以上であり、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩が、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛及び塩基性炭酸銅から選ばれる１種以上であり、モリブデン酸塩が、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる１種以上である請求項 6 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 8】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩及び (b) 塩基性硝酸銅を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 9】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩 15～45 重量%及び (b) 塩基性硝酸銅 55～85 重量%を含有する請求項 8 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 10】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩、(b) 塩基性硝酸銅及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 11】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩 15～40 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 45～80 重量%及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%を含有する請求項 10 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 12】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩、(b) 塩基性硝酸銅及び (c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と (c-2) 前記

(c-1) 以外の請求項 6 記載の (c) 成分を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 3】 (a) ビテトラゾールジアンモニウム塩 1 5 ~ 3 5 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 3 0 ~ 7 0 重量%、(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0. 1 ~ 1 5 重量%及び(c-2) 1 ~ 4 5 重量%を含有する請求項 1 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 4】 (a) ニトログアニジン及び(b) 塩基性硝酸銅を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 5】 (a) ニトログアニジン 4 0 ~ 6 0 重量%及び(b) 塩基性硝酸銅 4 0 ~ 6 0 重量%を含有する請求項 1 4 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 6】 (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 7】 (a) ニトログアニジン 1 5 ~ 5 5 重量%、(b) 塩基性硝酸銅を 4 5 ~ 7 0 重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0. 1 ~ 1 5 重量%を含有する請求項 1 6 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 8】 (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1) 以外の請求項 6 記載の(c) 成分を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 9】 (a) ニトログアニジン 1 5 ~ 5 0 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 3 0 ~ 6 5 重量%及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0. 1 ~ 1 5 重量%と(c-2) 1 ~ 4 0 重量%を含有する請求項 1 8 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 0】 (a) ジシアンジアミド及び(b) 塩基性硝酸銅を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 1】 (a) ジシアンジアミド 1 5 ~ 3 0 重量%及び(b) 塩基性硝酸銅 7 0 ~ 8 5 重量%を含有する請求項 2 0 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 2】 (a) ジシアンジアミド、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項 1 記載のガス発生剤

組成物。

【請求項 2 3】 (a) ジシアンジアミド 1 5 ~ 2 5 重量%、(b) 塩基性硝酸銅を 6 0 ~ 8 0 重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0 . 1 ~ 2 0 重量%を含有する請求項 2 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 4】 (a) ジシアンジアミド、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1) 以外の請求項 6 記載の(c) 成分を含有する請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 5】 (a) ジシアンジアミド 1 5 ~ 2 5 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 5 5 ~ 7 5 重量%及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0 ~ 1 0 重量%と(c-2) 1 ~ 2 0 重量%を含有する請求項 2 4 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 6】 請求項 1 ~ 2 5 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物から得られる単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体。

【請求項 2 7】 請求項 1 ~ 2 5 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物を用いるエアバック用インフレーター。

【請求項 2 8】 請求項 2 6 記載の成型体を用いるエアバック用インフレーター。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車等のエアバック拘束システムに適したガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバック用インフレーターに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤としては、従来からアジ化ナトリウムを用いた組成物が多用されてきた。しかし、アジ化ナトリウムの人体に対する毒性[LD 5 0 (oral-rat) = 2 7 m g / k g]や取扱い時の危険性が問題視され、それに替わるより安全ないわゆる非アジド系ガス発生剤組成物として、各種の含窒素有機化合物を含むガス発生剤組成物が開発されてい

る。

【0003】

例えば、米国特許4,909,549号には、水素を含むテトラゾール、トリアゾール化合物と酸素含有酸化剤との組成物が開示されている。米国特許4,370,181号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩と酸素を含まない酸化剤とからなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許4,369,079号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩とアルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びこれらの混合物からなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許5,542,999号には、GZT, TAGN, NG (ニトログアニジン)、NTO等の燃料、塩基性硝酸銅、有毒ガスを低減する触媒とクーラント剤からなるガス発生剤が開示されている。特開平10-72273号には、ピテトラゾール金属塩、ピテトラゾールアンモニウム塩、アミノテトラゾールと硝酸アンモニウムからなるガス発生剤が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の非アジド系ガス発生剤組成物は、燃焼温度、燃焼速度、相移転、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量、ガス発生効率などに問題がある。例えば、前記の米国特許4,369,079号のガス発生剤組成物は、燃焼温度が高く、実際に使われると、大量のクーラントが必要となる。米国特許5,542,999号の組成物は、燃焼速度が小さく、短時間で完全燃焼できない恐れがある。特開平10-72273号のガス発生剤は、使用温度範囲において硝酸アンモニウムの相転移による形状変化によって、ガス発生剤成型体が破損し、安定的に燃焼できなくなる。

【0005】

従って、本発明の課題は燃焼温度が低く、燃焼速度が大きく、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量が少なく、燃焼安定性の優れたガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバック用インフレーターを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物及び (b) 塩基性金属硝酸塩を含有するガス発生剤組成物を提供する。

【0007】

また本発明は、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩及び (c) 添加物を含有するガス発生剤組成物を提供する。

【0008】

また本発明は、上記のガス発生剤組成物から得られる単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体を提供する。

【0009】

さらに、本発明は、上記のガス発生剤組成物及び成型体を用いたエアバック用インフレーターを提供する。

—【0010】—

【発明の実施の形態】

本発明で用いる (a) 成分のテトラゾール誘導体は、一分子中の窒素原子の含有量が高く、毒性も低く、さらに (b) 成分と組み合わせた場合には燃焼速度が大きくなるので好ましい。

【0011】

テトラゾール誘導体としては、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビ-1H-テトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、5-アミノテトラゾールの銅塩、ピテトラゾール、ピテトラゾールカリウム塩 (BHTK)、ピテトラゾールナトリウム塩、ピテトラゾールマグネシウム塩、ピテトラゾールカルシウム塩、ピテトラゾールジアンモニウム塩 (BHTNH₃)、ピテトラゾール銅塩及びピテトラゾールメラミン塩から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0012】

これらの中でも、窒素原子含有量が81.4重量%、LD50 (oral-rat) が2000mg/kgであり、燃焼効率が良いため、ピテトラゾールジアンモニ

ウム塩が好ましい。ここでいうピテトラゾール化合物には、2つのテトラゾール環の5-5'結合体と1-5'結合体が含まれ、価格と入手の容易さから5-5'体が好ましい。

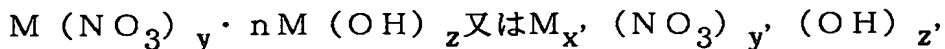
【0013】

本発明で用いる(a)成分のグアニジン誘導体としては、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン(NQ)、ジシアンジアミド(DCDA)及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でもニトログアニジン、ジシアンジアミドが好ましい。

【0014】

本発明で用いる(b)成分の塩基性金属硝酸塩は、一般に次のような式で示される一連の化合物である。また、さらに水和水を含む化合物も存在する場合がある。式中、Mは金属を、 x' は金属数を、 y 、 y' は NO_3 イオン数を、 z' は OH イオン数を、 n は $\text{M}(\text{NO}_3)_y$ 部分に対する $\text{M}(\text{OH})_{z'}$ 部分の比を示すものである。

【0015】



前記式に相当するものの例としては、金属Mとして銅、コバルト、亜鉛、マンガ、鉄、モリブデン、ビスマス、セリウムを含む、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が挙げられる。

【0016】

(b)成分の塩基性金属硝酸塩としては、塩基性硝酸銅(BCN)、塩基性硝酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガ、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも塩基性硝酸銅が好ましい。

【0017】

塩基性硝酸銅は、酸化剤としての硝酸アンモニウムに比べると、使用温度範囲において相転移がなく、融点が高いので、熱安定性が優れている。さらに、塩基性硝酸銅は、ガス発生剤の燃焼温度を低くするように作用するので、窒素酸化物の生成量も少なくできる。

【0018】

本発明のガス発生剤組成物が（a）及び（b）成分を含有するものである場合、（a）成分の含有量は5～60重量%が好ましく、15～55重量%がより好ましい。（b）成分の含有量は40～95重量%が好ましく、45～85重量%がより好ましい。

【0019】

組成物が（a）、（b）成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、（a）ピテトラゾールジアンモニウム塩及び（b）塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は（a）ピテトラゾールジアンモニウム塩5～60重量%、好ましくは15～55重量%、より好ましくは15～45重量%又は15～35重量%及び（b）塩基性硝酸銅40～95重量%、好ましくは45～85重量%、より好ましくは55～85重量%又は65～85重量%である。

【0020】

組成物が（a）、（b）成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、（a）ニトログアニジン及び（b）塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は（a）ニトログアニジン40～60重量%及び（b）塩基性硝酸銅40～60重量%が好ましい。

【0021】

組成物が（a）、（b）成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、（a）ジシアンジアミド及び（b）塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、（a）ジシアンジアミド15～30重量%及び（b）塩基性硝酸銅70～85重量%が好ましい。

【0022】

本発明で用いる（c）成分の添加物としては、カルボキシメチルセルロース（

CMC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMCNa)、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート(CAB)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース(EHEC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、カルボキシメチルエチルセルロース(CMEC)、微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプン、シリコーン、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ペントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリカ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0023】

(c)成分の金属酸化物としては、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル及び酸化ビスマスから選ばれる1種以上が挙げられ、金属水酸化物としては、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる1種以上が挙げられ、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅、塩基性炭酸コバルト、塩基性炭酸鉄、塩基性炭酸ビスマス、塩基性炭酸マグネシウムから選ばれる1種以上が挙げられ、モリブデン酸塩としては、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる1種以上が挙げられる。これらの(c)成分の化合物は、スラグ形成剤及び／又はバインダーとしての働きをすることができる。

【0024】

ガス発生剤組成物の着火性を高める場合には、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及びカリウム塩が好ましく、これらの中でもナトリウム塩がより好ましい。

【0025】

本発明のガス発生剤組成物が (a)、(b)、(c) 成分を含有するものである場合、(a) 成分の含有量は 5～60 重量%が好ましく、15～55 重量%がより好ましい。(b) 成分の含有量は 40～95 重量%が好ましく、45～85 重量%がより好ましい。(c) 成分の含有量は 0.1～25 重量%が好ましく、0.1～15 重量%がより好ましく、0.1～10 重量%がさらに好ましい。

【0026】

(a)、(b)、(c) 成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、(a) ビテトラゾールジアンモニウム塩、(b) 塩基性硝酸銅及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) ビテトラゾールジアンモニウム塩 15～40 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 45～80 重量%及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%が好ましい。

【0027】

(a)、(b)、(c) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) ビテトラゾールジアンモニウム塩、(b) 塩基性硝酸銅及び (c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と (c-2) 前記 (c-1) 以外の上記の (c) 成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) ビテトラゾールジアンモニウム塩 15～35 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 30～70 重量%、(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%及び (c-2) 1～45 重量%が好ましい。

【0028】

(a)、(b)、(c) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) ニトログアニジン 15～55 重量%、(b) 塩基性硝酸銅を 45～70 重量%及び (c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%が好ましい。

【0029】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジン15~50重量%、(b)塩基性硝酸銅30~65重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1~15重量%と(c-2)1~40重量%が好ましい。

【0030】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ジシアンジアミド、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ジシアンジアミド15~25重量%、(b)塩基性硝酸銅を60~80重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1~20重量%が好ましい。

【0031】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ジシアンジアミド、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ジシアンジアミド15~25重量%、(b)塩基性硝酸銅55~75重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0~10重量%又は0.1~10重量%と(c-2)1~20重量%が好ましい。

【0032】

本発明のガス発生剤組成物には、さらに燃焼調節剤を配合することができ、この燃焼調節剤としては、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト及び酸化マンガンから選ばれる1種以上が挙げられる。

【0033】

燃焼調節剤の含有量は、(a)及び(b)成分又は(a)、(b)及び(c)成分の合計量100重量部に対して1~10重量部が好ましく、1~5重量部が

より好ましい。

【0034】

本発明のガス発生剤組成物は所望の形状に成型することができ、単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体にすることができる。これらの成型体は、ガス発生剤組成物に水又は有機溶媒を添加混合し、押出成型する方法（単孔円柱状、多孔円柱状の成型体）又は打錠機等を用いて圧縮成型する方法（ペレット状の成型体）により製造することができる。

【0035】

本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、例えば、各種乗り物の運転席のエアバック用インフレーター、助手席のエアバック用インフレーター、サイドエアバック用インフレーター、インフレーターブルカーテン用インフレーター、ニーボルスター用インフレーター、インフレーターブルシートベルト用インフレーター、チューブラーシステム用インフレーター、プリテンショナー用ガス発生器に適用できる。

【0036】

また本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体を使用するインフレーターは、ガスの供給が、ガス発生剤からのパイロタイプと、アルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのいずれでもよい。

【0037】

さらに本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、雷管やスクイブのエネルギーをガス発生剤に伝えるためのエンハンサ剤（又はブースター）等と呼ばれる着火剤として用いることもできる。

【0038】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお表中、NQはニトログアニジン、BHTNH₃はピテトラゾールアンモニウム塩、BHTKはピテトラゾールカリウム塩、DCDAはジシアンジアミド、BCNは塩基性硝酸銅[Cu₂(NO₃)(OH)₃]、CMCNaはカルボキシメチルセルロースナトリウムを示す。

【 0 0 3 9 】

実施例 1 ～ 9 、 比較例 1 ～ 2

表 1 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の理論計算に基づく燃焼温度、発生ガス効率（単位 $\text{mol} / 100 \text{ g}$ は組成物 100 g 当たりの発生ガスのモル数を表す）、 CO 及び NO 発生量を表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

| | ガス発生剤組成物 | 組成比 (wt%) | 燃焼温度 (K) | 発生ガス効率 (mol/100g) | CO発生量 (mol/100g) | NO発生量 (mol/100g) |
|------|--|-----------------------|-------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 実施例1 | BHTNH ₃ /BCN | 28.75/71.25 | 1835 | 2.43 | 1.3×10^{-3} | 7.7×10^{-5} |
| 実施例2 | BHTK/BCN | 44.52/55.48 | 1889 | 1.54 | 1.38×10^{-3} | 1.4×10^{-4} |
| 実施例3 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa | 24.9/72.1/3.0 | 1785 | 2.36 | 1.3×10^{-3} | 7.7×10^{-5} |
| 実施例4 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa | 22.33/72.67/5 | 1764 | 2.32 | 1.27×10^{-3} | 6.13×10^{-5} |
| 実施例5 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa | 19.77/73.23/7 | 1743 | 2.28 | 1.2×10^{-3} | 4.84×10^{-5} |
| 実施例6 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Fe ₂ O ₃ | 25.38/69.72/2.94/1.96 | 1732 | 2.38 | 1.7×10^{-3} | 1.6×10^{-5} |
| 実施例7 | BHTNH ₃ /BCN/酢酸セルロース | 22.79/74.21/3 | 1770 | 2.28 | 1.2×10^{-3} | 6.4×10^{-5} |
| 実施例8 | Zn(5-AT) ₂ /BCN | 40/60 | 1878 | 2.04 | — | — |
| 実施例9 | Zn(5-AT) ₂ /BCN/CMCNa | 35/62/3 | 1819 | 2.03 | — | — |
| 比較例1 | BHTK/KNO ₃ | 51.44/48.56 | 2393 | 1.26 | 5.1×10^{-4} | 4.08×10^{-3} |
| 比較例2 | BHTNH ₃ /KNO ₃ /CMCNa | 30.97/66.03/3.0 | 2099 | 2.15 | 3.0×10^{-3} | 1.2×10^{-3} |

【0041】

実施例 1～9 のいずれの燃焼温度も比較例 1～2 と比べて十分低く、1900 K 以下であり、さらに NO 発生量の低減に効果のあることを示している。また、CO 及び NO 発生量については、CO 発生量 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下及び NO 発生量 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下が同時に達成されなければ実用上許容されないが、これらの実施例はこの条件を満足していることが分かる。

【0042】

実施例 10～13

表 2 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の J I S K 4810-1979 の火薬類性能試験法に基づく摩擦感度と落槌感度を試験した。結果を表 2 に示す。

【0043】

【表 2】

| | ガス発生剤組成物 | 組成比 (wt%) | 摩擦感度 (kgf) | 落槌感度 (cm) |
|--------|-------------------------------|---------------|---------------|--------------|
| 実施例 10 | BHTNH ₃ /BCN | 28.75/71.25 | >36.0 | >100 |
| 実施例 11 | BHTK/BCN | 44.52/55.48 | >36.0 | 70～80 |
| 実施例 12 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa | 25.89/71.11/3 | >36.0 | >80 |
| 実施例 13 | NQ/BCN/CMCNa | 32/60/8 | >36.0 | >50 |

【0044】

実施例 14～18

表 3 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物について、理学（株）製の T A S 型示差熱分析装置による融解温度、発熱開始温度、T G 重量減少開始温度を測定した。測定時の昇温速度は $20^\circ\text{C} / \text{min}$ 、測定雰囲気は窒素ガス、測定時のサンプル量は 1～2 mg であった。結果を表 3 に示す。

【0045】

また、実施例 16 の組成物について、次の方法により耐熱性試験を行った。耐熱性試験は、組成物をアルミニウム製容器に入れたものを 110°C の恒温槽内で 400 時間放置して行い、試験前後における組成物の重量変化から重量減少率を求め、耐熱性を評価した。その結果、重量減少率は -0.31% とわずかであり、外観上も変化は見られなかった。

【 0 0 4 6 】

【表 3】

| | ガス発生剤組成物 | 組成比(wt%) | 融解温度(°C) | 発熱分解 開始温度 (°C) | TG重量減少 開始温度 (°C) |
|-------|----------------------------|-------------|----------|----------------------|------------------------|
| 実施例14 | BHTNH ₃ /BCN | 28.75/71.25 | 208 | 230 | 216 |
| 実施例15 | BHTK/BCN | 44.52/55.48 | 198 | 362 | 201 |
| 実施例16 | NQ/BCN/CMCNa | 32/60/8 | — | 216.6 | 209.5 |
| 実施例17 | NQ/BCN/CMCNa | 43.9/53.1/3 | — | 221.5 | 204.8 |
| 実施例18 | Zn(5-AT) ₂ /BCN | 40/60 | — | 221.3 | 221.3 |

【 0 0 4 7 】

実施例 1 9 ～ 2 4

表 4 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物をストランドに成型して、4 9 0 0、6 8 6 0、8 8 2 0 k P a の圧力で、窒素雰囲気下で燃焼速度を測定した。6 8 6 0 k P a の燃焼速度と、4 9 0 0 ～ 8 8 2 0 k P a の間の圧力指数を表 4 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 4】

| | ガス発生剤組成物 | 組成比 (wt%) | 燃焼速度 (mm/sec) | 圧力指数 |
|-------|-------------------------------|---------------|------------------|------|
| 実施例19 | BHTNH ₃ /BCN | 28.75/71.25 | 14.48 | 0.16 |
| 実施例20 | BHTK/BCN | 44.52/55.48 | 27.92 | 0.20 |
| 実施例21 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa | 25.89/71.11/3 | 14.99 | 0.15 |
| 実施例22 | NQ/BCN/CMCNa | 28/64/8 | 7.9 | 0.33 |
| 実施例23 | NQ/BCN/CMCNa | 30/62/8 | 8.9 | 0.29 |
| 実施例24 | NQ/BCN/CMCNa | 32/60/8 | 9.7 | 0.44 |

【 0 0 4 9 】

以上のように実施例 1 0 ～ 2 4 に示されたそれぞれの数値は、これらの実施例 1 0 ～ 2 4 の組成物がインフレータ用ガス発生剤組成物としての実用上の条件を満足していることを示す。

【 0 0 5 0 】

実施例 2 5 ~ 4 3

表 5 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、これらの組成物を 2 g のストランドに成型した。このストランドを内容積 1 リットルの密閉ポンプに取り付け、ポンプ内を窒素で置換した後、さらに窒素で 6 8 6 0 k P a まで加圧して、ストランドをニクロム線の通電により着火させ、完全に燃焼させた。通電から約 2 0 秒後に燃焼ガスをガスサンプリングバッグに採取し、直ちに、検知管で N O_2 、 N O 、 C O 、 C O_2 の濃度を分析した。

【 0 0 5 1 】

【表 5】

| | 組 成 | 組成比 (重量%) | NO ₂ (ppm) | NO (ppm) | CO (ppm) | CO ₂ (ppm) |
|-------|---|----------------|--------------------------|-------------|-------------|--------------------------|
| 実施例25 | NQ/BCN/CMCNa | 49.3/49.7/1 | 0 | 8 | 360 | 2200 |
| 実施例26 | NQ/BCN/CMCNa | 47.1/50.9/2 | 0 | 12 | 320 | 2500 |
| 実施例27 | NQ/BCN/CMCNa | 41.9/55.1/3 | 0 | 65 | 60 | 3000 |
| 実施例28 | NQ/BCN/CMCNa | 42.9/54.1/3 | 0 | 55 | 110 | 2800 |
| 実施例29 | NQ/BCN/CMCNa | 43.9/53.1/3 | 0 | 17 | 250 | 2500 |
| 実施例30 | NQ/BCN/CMCNa | 44.9/52.1/3 | 0 | 12 | 340 | 3000 |
| 実施例31 | NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) ₃ | 42.5/49.5/3/5 | 0 | 1 | 300 | 2600 |
| 実施例32 | NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) ₃ | 40/47/3/10 | 0 | 0 | 240 | 2300 |
| 実施例33 | NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) ₃ | 37.5/44.5/3/15 | 0 | 1 | 380 | 2100 |
| 実施例34 | NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) ₃ | 35/42/3/20 | 0 | 3 | 160 | 2000 |
| 実施例35 | NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) ₂ | 42.5/49.5/3/5 | 0 | 3 | 240 | 2600 |
| 実施例36 | NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) ₂ | 40/47/3/10 | 0 | 0 | 180 | 2200 |
| 実施例37 | NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) ₂ | 37.5/44.5/3/15 | 0 | 1 | 200 | 2200 |
| 実施例38 | NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) ₂ | 35/42/3/20 | 0 | 1 | 180 | 2000 |
| 実施例39 | NQ/BCN/CMCNa/酸性白土 | 42.5/49.5/3/5 | 0 | 0 | 290 | 2100 |
| 実施例40 | NQ/BCN/CMCNa/マイカ | 42.5/49.5/3/5 | 0 | 0 | 290 | 2100 |
| 実施例41 | NQ/BCN/CMCNa/CaCO ₃ | 42.5/49.5/3/5 | 0 | 5 | 270 | 2200 |
| 実施例42 | NQ/BCN/CMCNa/Al ₂ O ₃ | 42.5/49.5/3/5 | 0 | 2 | 310 | 2900 |
| 実施例43 | NQ/BCN/CMCNa/SiO ₂ | 42.5/49.5/3/5 | 0 | 1 | 310 | 2100 |

【0052】

実施例44～63

表6に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、実施例25～43と同様にしてNO₂、NO、CO、CO₂の濃度を分析した。

【0053】

【表 6】

| | 組 成 | 組成比 (重量%) | NO ₂ (ppm) | NO (ppm) | CO (ppm) | CO ₂ (ppm) |
|-------|--|------------------|--------------------------|-------------|-------------|--------------------------|
| 実施例44 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa | 24.89/72.11/3 | 0 | 32 | 220 | 2200 |
| 実施例45 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa | 25.89/71.11/3 | 0 | 12 | 330 | 2000 |
| 実施例46 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa | 26.89/70.11/3 | 0 | 10 | 400 | 1950 |
| 実施例47 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Fe ₂ O ₃ | 23.61/68.39/3/5 | 0 | 22 | 240 | 2050 |
| 実施例48 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Fe ₂ O ₃ | 23.78/53.22/3/20 | 0 | 5 | 180 | 1100 |
| 実施例49 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/CuO | 24.00/53.00/3/20 | 0 | 19 | 280 | 1500 |
| 実施例50 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co ₃ O ₄ | 24.78/67.22/3/5 | 0 | 10 | 200 | 1900 |
| 実施例51 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co ₃ O ₄ | 24.75/62.25/3/10 | 0 | 6 | 220 | 1600 |
| 実施例52 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co ₃ O ₄ | 23.51/53.49/3/20 | 0 | 2 | 210 | 1800 |
| 実施例53 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/MnO ₂ | 26.87/60.13/3/10 | 0 | 8 | 360 | 1800 |
| 実施例54 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co(OH) ₂ | 20.24/56.76/3/20 | 0 | 7 | 110 | 1800 |
| 実施例55 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Co(OH) ₂ | 23.24/53.76/3/20 | 0 | 2 | 190 | 1700 |
| 実施例56 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Al(OH) ₃ | 24.24/52.76/3/20 | 0 | 11 | 180 | 1900 |
| 実施例57 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/Al(OH) ₃ | 25.12/61.88/3/10 | 0 | 4 | 190 | 1600 |
| 実施例58 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/CaCO ₃ | 22.24/54.76/3/20 | 0 | 20 | 190 | 1700 |
| 実施例59 | BHTNH ₃ /BCN/HPG/Co(OH) ₂ | 23.13/55.87/1/20 | 0 | 5 | 130 | 1600 |
| 実施例60 | BHTNH ₃ /BCN/HPG/Al(OH) ₃ | 23.13/55.87/1/20 | 0 | 22 | 60 | 1700 |
| 実施例61 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/CoCO ₃ | 22.24/54.76/3/20 | 0 | 1 | 200 | 2000 |
| 実施例62 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/塩基性炭酸亜鉛 | 22.24/54.76/3/20 | 0 | 3 | 200 | 1800 |
| 実施例63 | BHTNH ₃ /BCN/CMCNa/塩基性炭酸銅 | 24.80/52.20/3/20 | 0 | 12 | 220 | 2000 |

【 0 0 5 4 】

実施例 6 4 ～ 6 6

表 7 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、実施例 2 5 ～ 4 3 と同様にして NO₂、NO、CO、CO₂ の濃度を分析した。

【 0 0 5 5 】

【表 7】

| | 組 成 | 組成比 (重量%) | NO ₂ (ppm) | NO (ppm) | CO (ppm) | CO ₂ (ppm) |
|-------|---|----------------|--------------------------|-------------|-------------|--------------------------|
| 実施例64 | DCDA/BCN | 20.80/79.20 | 0 | 27 | 130 | 2900 |
| 実施例65 | DCDA/BCN/Co ₃ O ₄ | 19.56/60.44/20 | 0 | 12 | 200 | 2200 |
| 実施例66 | DCDA/BCN/CMCNa | 21.09/75.91/3 | 0 | 41 | 170 | 3000 |

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

本発明のガス発生剤組成物及びその成型体は、低毒性で危険性が小さいので取り扱いが容易であり、燃焼速度が大きく、燃焼温度が低く、さらに燃焼時に一酸化炭素や窒素酸化物の生成量が少ない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低毒性で、燃焼速度が大きく、燃焼温度が低い、エアバック用のガス発生剤組成物の提供。

【解決手段】 (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩及び(c) 添加物を含有するガス発生剤組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)